






**FILTER FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND ITS PREPARATION****Publication number:** JP3010365 (B)**Publication date:** 1991-02-13**Inventor(s):** FUKUTANI MASANORI, ; MIWA NAOTO, ; ITO KAZUYUKI, ;  
ITO KEIJI**Applicant(s):** NIPPON DENSO CO LTD, ; NIPPON DENSO CO**Classification:****- International:** B01D39/20; B01D46/10; C04B38/00; F01N3/022; B01D39/20;  
B01D46/10; C04B38/00; F01N3/022**- European:** B01D39/20H2B; B01D46/10; C04B38/00B; F01N3/022B**Application number:** JP19840248498 19841124**Priority number(s):** JP19840248498 19841124**Also published as:** JP61129015 (A) JP1753935 (C) DE3541372 (A1) US4632683 (A)**Cited documents:** JP58070814 (A) JP58139717 (A)**Abstract of JP 61129015 (A)**

**PURPOSE:** To obtain a ceramic exhaust gas purification filter capable of holding collection efficiency to a high value from the beginning and low in pressure loss, by providing small pores with a pore size of 5-40µm and large pores with a pore size of 40-100µm to the surface of a filter partition wall in a ratio of 1:5-40. **CONSTITUTION:** A substance generating a liquid phase at the baking temp. of ceramic or less or a substance burning or volatilizing at said temp. is added to a ceramic powder, and a binder and a foaming agent are added thereto other than said substance. The foaming agent is contained in a ratio of 0.3-5wt% and has a particle size before foaming of 5-50µm. The stock mixture is kneaded with water and subjected to extrusion molding while the molded one is dried at 80-100 deg.C and further baked at 1,300-1,450 deg.C for 5-6hr.; A temp. rising speed or a holding time is adjusted so as to sufficiently foam the foaming agent during a plastically deformable state.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

【添付書類】

1/2 2/2

資料 2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-10365

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)2月13日

B 01 D 39/20

D

6703-4D

発明の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 排出ガス浄化用フィルタおよびその製造方法

審 判 平1-14414

⑯ 特 願 昭59-248498

⑰ 公 開 昭61-128015

⑱ 出 願 昭59(1984)11月24日

⑲ 昭61(1986)6月17日

⑳ 発 明 者 福 谷 正 徳 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
 ㉑ 発 明 者 三 輪 直 人 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
 ㉒ 発 明 者 伊 藤 和 幸 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
 ㉓ 発 明 者 伊 藤 啓 司 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内  
 ㉔ 出 願 人 日本電装株式会社 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 岡 部 隆 外1名  
 ㉖ 審判の合議体 審判長 吉 村 泰 治 審判官 和 田 靖 也 審判官 平 塚 義 三  
 ㉗ 参 考 文 献 特開 昭58-70814 (J P, A) 特開 昭58-139717 (J P, A)

1

① 特許請求の範囲

1 フィルタ基体の軸方向一端で開口し、該フィルタ基体の他端で閉塞される軸方向に平行な多数の導入通路と、

該一端で閉塞され、該他端で開口する軸方向に平行な多数の排出通路と、

該導入通路および該排出通路の間に位置し、該導入通路と該排出通路を区画する多孔質な隔壁とからなる排出ガス浄化用フィルタにおいて、

該隔壁の少なくとも該導入通路側の表面には、孔径5～40μmの小孔と、孔径40～100μmの大孔からなり、該小孔の数が該大孔の数の5～40倍となるように構成された、該隔壁の内部の内部細孔と連通する表面細孔を具備していることを特徴とする排出ガス浄化用フィルタ。

2 表面細孔の隔壁表面に開口する開口部の面積は、該隔壁の全面積の20～80%を占めている特許請求の範囲第1項記載の排出ガス浄化用フィルタ。

3 隔壁内部に存在する内部細孔の平均孔径は15μmより大きく、かつ累積細孔容積が0.3～0.7立方センチ/平方センチである特許請求の範囲第1項記載の排出ガス浄化用フィルタ。

4 内部細孔は第4図の斜線部で示される範囲の

2

細孔容積の分布を有している特許請求の範囲第1項記載の排出ガス浄化用フィルタ。

5 セラミックス粉末を主体とし結合剤、溶媒などを含有する成形原料を押出成形により互いに隔壁でへだてられた軸の方向に平行な多数の通路を有するハニカム状の成形体を得る押出成形工程と、

該成形体を該溶媒の沸点以下の温度で加熱して該溶媒を除去する乾燥工程と、

10 該溶媒が除去された該成形体を加熱して該隔壁を多孔質としたセラミック焼結体を得る焼結工程とからなる排出ガス浄化用フィルタの製造方法において、

15 前記成形原料中には前記乾燥工程における加熱で膨張する発泡剤が含まれ、該乾燥工程で該発泡剤が膨張することにより前記焼結工程で該隔壁表面に孔径5～40μmの細孔を形成させることを特徴とする排出ガス浄化用フィルタの製造方法。

20 6 通路は一端で開口し他端で閉塞する導入通路と、該一端で閉塞し他端で開口する排出通路とからなり、該両通路は隔壁をはさんで互いに隣り合うように構成されている特許請求の範囲第5項記載の排出ガス浄化用フィルタの製造方法。

7 発泡剤は原料中に0.3～5重量%含まれてい

(2)

特公 平 3-10365

3

る特許請求の範囲第5項記載の排出ガス浄化用フィルタの製造方法。

8 発泡剤は100℃以下で発泡する有機発泡剤である特許請求の範囲第5項記載の排出ガス浄化用フィルタの製造方法。

9 発泡剤は粒状であり、その粒径は5~20 $\mu$ mである特許請求の範囲第5項記載の排出ガス浄化用フィルタの製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は自動車等の内燃機関から排出される排出ガス中のカーボンを主成分とする微粒子物質（パティキュレート）を捕集し、排出ガスを浄化する排出ガス浄化用フィルタに関し、詳しくはハニカム構造を有するセラミック製の排出ガス浄化用フィルタの構造およびその製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来ハニカム構造を有する排出ガス浄化用フィルタは、第9図および第10図に示すように互いに隔壁5をへだてた多数の通路1、2を有している。そして円筒状のフィルタの軸方向一端面の該通路の開口を略市松状に閉塞し、この一端面で閉塞されなかった通路の他端面の開口を閉塞した構造のものが用いられている。この排出ガス浄化用フィルタを内燃機関の排気系へ装着すると、一方の端面の導入通路2の開口から通路に入った排出ガスは隔壁4によりそのまま他端面から出られず、該通路を区画構成する多孔質な隔壁5の細孔を通過する。そしてこの細孔によりパティキュレートが捕集され、浄化された排出ガスは隣接する排出通路1を通り他端面の該排出通路1の開口より排出される。

また上記のような排出ガス浄化用フィルタは例えば次のような製造方法によって製造されている。

タルク、カオリン、アルミナ等を出発原料としたコーゼライト原料等のセラミックス原料粉末にメタルセルロース等のバインダ、水等の液体および細孔を形成するための添加剤等を加え、ニーダ等で混練機で混練し押出成形材料を調整する。この押出材料を押出成形して格子状の隔壁を形成し、多数の通路を内部に設けた形状の成形体を作成する。次にこれを加熱乾燥した後、成形体の一

4

端面上の通路の開口を上記の混練した材料で適当な厚さに格子状の一つおきに閉塞する。また残りの通路は、前記の閉塞した端面とは異なるもう一方の端面上で同様に閉塞する。以上の様にして得られた成形体を乾燥し、適当な温度で適当な時間焼成して第9図、第10図に示すごときハニカム構造の排出ガス浄化用フィルタを得ている。そして細孔を形成するための添加剤としては鉄粉、銅粉、ニッケル粉等のセラミックの焼成温度以下で共融あるいは溶融して液相を生じる物質、またはカーボン、ワックス等の燃焼あるいは揮発する物質が使用され、これらの粒径および種類を種々変えることにより所望の細孔を有する隔壁を形成していた。

このような排出ガス浄化用フィルタにおいては、そのフィルタ特性はパティキュレートの捕集効率と、通過する排出ガスの圧力損失によって規定される。そしてこの相反する特性を最適化するため、排出ガス浄化用フィルタの適用条件に基づいて隔壁の細孔径および細孔容積が設計されている。例えば特開昭58-70814号公報にみられるように、隔壁に隔壁の間表面を直接連絡する吹き抜け孔を設け、捕集効率はある程度犠牲にしながらも圧力損失を低下させることを目的としたようなものがある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記した従来の排出ガス浄化用フィルタでは捕集効率は使用時間に依存していた。すなわち新しい排出ガス浄化用フィルタを使用した捕集開始時には捕集効率は低い値であり、時間経過とともに隔壁の表面および細孔にパティキュレートが堆積することにより捕集効率が上昇する。そして隔壁の細孔径および細孔容積で決まる捕集効率でほぼ一定値となっていた。従って新しい排出ガス浄化用フィルタを使用する場合、あるいは捕集したパティキュレートを燃焼等の方法で再生したばかりの排出ガス浄化用フィルタを使用した場合には使用開始から一定時間は捕集効率は最終捕集効率の1/2~1/3と低く、パティキュレートが高濃度含まれる排出ガスが大気中へ放出される不具合があった。もちろん隔壁の細孔径を捕集すべきパティキュレートの大きさ程度まで小さくすることにより、捕集初期から高い捕集効率を示す排出ガス浄化用フィルタが得られるが、反面圧力損失が時間

(3)

特公 平 3-10365

5

経過とともに急激に上昇し、排出ガス浄化用フィルタとしての寿命が短くなる欠点がある。

本発明は上記問題点に鑑み鋭意研究の結果成されたものであり、上記問題点を改良し、捕集効率が使用時間によらずほとんど一定で高い値を示す排出ガス浄化用フィルタおよびその製造方法を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

第1の発明の排出ガス浄化用フィルタは、フィルタ基体の軸方向一端で開口し、該フィルタ基体の他端で閉塞される軸方向に平行な多数の導入通路と、

該一端で閉塞され、該他端で開口する軸方向に平行な多数の排出通路と、

該導入通路および該排出通路の間に位置し、該導入通路と該排出通路を区画する多孔質な隔壁とからなる排出ガス浄化用フィルタにおいて、

該隔壁の少なくとも該導入通路側の表面には、孔径5～40 $\mu\text{m}$ の小孔と、孔径40～100 $\mu\text{m}$ の大孔からなり、該小孔の数が該大孔の数の5～40倍となるように構成された、該隔壁の内部の内部細孔と連通する表面細孔を具備していることを特徴とする。

本発明の排出ガス浄化用フィルタは基本的に従来と同形状のセラミック製ハニカム構造体とすることができる。すなわち排出ガスが導入されるフィルタ基体の一端には多数の導入通路が開口している。この導入通路は排出ガスが排出されるフィルタ基体の他端部で閉塞されている。また排出ガスが排出される該他端部には多数の排出通路が開口し、排出ガス導入側の一端にてこの排出通路が閉塞されている。これらの導入通路および排出通路は軸方向に平行に形成され、それぞれが互いに隔壁を介して隣り合うように分布していることが望ましい。すなわち各端面で開口部と閉塞部とが互い違いに形成された市松状となっていることが望ましいがこれに限るものではない。また外観形状、大きさ、および通路の数等は特に限定されず、従来と同様目的、用途に応じて種々選択できる。また各通路の断面形状も、円形、正三角形、正方形、正六角形等種々選択できる。また閉塞部の厚さは特に制限されないが、従来と同様2～10ミリメートルの厚みとすることができる。

本発明の最大の特徴は上記導入通路と排出通路

6

とを区画構成する隔壁の細孔構成にある。すなわち本発明の排出ガス浄化用フィルタの隔壁の表面には孔径5～40 $\mu\text{m}$ の小孔と孔径40～100 $\mu\text{m}$ の大孔とからなる表面細孔が具備されている。そして小孔と大孔の数の比は小孔が大孔の5～40倍となるように構成されている。ここで小孔の数が大孔の数の5倍より少ない場合には捕集開始時の初期の捕集効率が劣り、40倍より多い場合には全体の捕集効率が低下する傾向になり、製造面からみて強度が低下する。

このように構成された表面細孔は隔壁の両面および通路の閉塞部表面に設けることができるが、少なくとも導入通路側表面に設けることが必要である。この場合には隔壁の反対側の表面、すなわち排出通路側表面は従来と同様の細孔としてもよい。この表面細孔は隔壁の内部の内部細孔に連通し、以て隔壁の反対側の表面の細孔と連通している。従って排出ガスは導入通路から隔壁の導入通路側表面に設けられた表面細孔を通り、該隔壁の排出通路側表面の細孔から排出通路を通じて排出されることが可能となる。

また上記表面細孔は該表面細孔を具備する隔壁表面の20～60%の面積を占めるように開口していることが望ましい。この表面細孔の占める面積が20%より少ないと圧力損失が高くなり、60%より多い場合には圧力損失は低下するが捕集効率が劣るようになって好ましくない。

隔壁には上記表面細孔とともに内部細孔が形成されている。この内部細孔は平均孔径は15 $\mu\text{m}$ より大きいことが望ましい。15 $\mu\text{m}$ より小さいと上記表面細孔との連通部分が減少し、圧力損失が高くなる場合がある。従って平均孔径は大きい程良いが通常は導入通路または排出通路の断面の径以内とするのがよい。

内部細孔は累積細孔容積が0.3～0.7 $\text{cm}^3/\text{g}$ であるのが好ましく、孔径および細孔容積は第4図に示す分布を有していることが望ましい。ここで第4図は各孔径ごとに細孔容積の和を求め、その積分値を示したもので、水銀圧入法で測定される値である。この累積細孔容積が0.3 $\text{cm}^3/\text{g}$ より小さい場合、あるいは各孔径の細孔容積の分布が第4図の範囲より下まわっている場合には、圧力損失が高くなり、0.7 $\text{cm}^3/\text{g}$ より大きい場合にはあるいは細孔容積の分布が第4図の範囲より止まわって

(4)

特公 平 3-10365

7

いる場合には圧力損失の低下には限界があつてあまり期待できず、排出ガス浄化用フィルタとしての強度および捕集効率に劣るようになる。また隔壁の厚さは種々選択できるが200~400 $\mu\text{m}$ が特に望ましい。この範囲より薄い場合にはフィルタとしての強度が劣り、厚い場合には圧力損失が高くなつて好ましくない。

上記した排出ガス浄化用フィルタを得るための最も好ましい製造方法である第2の発明の排出ガス浄化用フィルタの製造方法を以下に説明する。

すなわち第2の発明の排出ガス浄化用フィルタの製造方法は、セラミックス粉末を主体とする成形原料を押出成形により互いに隔壁でへだてられた軸の方向に平行な多数の通路を有するハニカム状の成形体を得る押出成形工程と、

該成形体を加熱して該隔壁を多孔質としたセラミック焼結体を得る加熱工程とからなる排出ガス浄化用フィルタの製造方法において、

該成形原料中には発泡剤が含まれ、該発泡剤が加熱されて発泡することにより、該隔壁表面に孔径5~40 $\mu\text{m}$ の細孔を形成させることを特徴とする。

本発明に用いられる原料としては、まず基体となるセラミック粉末がある。このセラミック粉末にはコージエライト、焼成後コージエライト組成になるように配合したタルク、シリカ、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムの混合物、アルミナ、ムライト、スボジューメン、チタン酸アルミニウム、ユークリプトタイト、炭化硅素、窒化硅素等の従来と同様のセラミック原料を単独であるいは二種以上混合して使用することができる。また内部細孔および主として40 $\mu\text{m}$ 以上の孔径を有する表面細孔を形成するための添加剤として、鉄粉、銅粉、ニッケル粉等の上記セラミック粉末の焼成温度以下で共融あるいは溶解して液相を生じる物質、またはカーボン、ワックス等の焼燃あるいは揮発する物質が添加される。この添加剤の種類あるいは粒径の選択および添加量は上記したセラミック粉末の種類あるいは排出ガス浄化用フィルタとしての所望の性能等に鑑みて種々選択することができる。

上記原料には成形体の形くずれを防止するために通常バインダが混合される。このバインダには従来と同様のものが使用でき、メチルセルロー

8

ス、カルボキシ・メチルセルコース、アルギン酸アンモン、ポリビニルアルコール等がある。またグリセリン等の潤滑剤、その他の添加剤を添加することも差し支えない。

5 上記原料にはさらに本発明の特徴である発泡剤が添加される。この発泡剤とは加熱によりそれ自体が体積が数倍以上に膨張するもの、あるいはセラミック原料の焼成温度以下で焼失する物質により形成された中空体等をいい、たとえばブタンガスを熱可塑性樹脂に封入して粒状とした有機発泡剤等を使用することができる。なお発泡剤は後述のように成形体が塑性変形可能な状態で発泡することが望ましい。従つてセラミック原料の焼成温度よりかなり低い温度、好ましくは混練時の液体10 15 15 の沸点以下（液体が水の場合は100℃以下）で発泡するものを選択するとよい。また炭酸水素塩等の加熱により分解して気体を発生する常温で固体のものをそのまま使用することもできるが、上記状態では成形体の各原料はバインダによつて保持されているのみである。そのため原料粒子どうし10 20 20 の間隙から、発生した気体が逃げて良好な発泡状態とはならない場合がある。従つて発生した気体を樹脂皮膜の膨張によりある程度保持し、ほぼ均一な発泡容積が得られる上記有機発泡剤を使用するのが望ましい。

上記発泡剤は上記原料中に0.3~5重量%含まれていることが望ましい。0.3重量%より少ないと発泡剤の効果がみられず、5重量%より多い場合には焼成後の強度が低下し、クラックが生ずる場合もある。また上記有機発泡剤は発泡前の粒径が5~50 $\mu\text{m}$ のものが使用できる。特に望ましくは10~20 $\mu\text{m}$ のものを使用するとよい。この粒径が大きい場合には得られる排出ガス浄化用フィルタの初期の捕集効率に劣るようになり、小さ過ぎた場合には発泡剤の発泡力が劣り、望みの小孔を効率よく得ることが困難となり、その結果初期の捕集効率に劣るようになる。

上記したような発泡剤を用いることにより得られる排出ガス浄化用フィルタの隔壁表面および内部に主として孔径5~40 $\mu\text{m}$ の細孔を形成させることが可能となる。また一部40~100 $\mu\text{m}$ の大孔を形成させることもできる。

以下製造方法を工程順に説明する。

本発明にいう押出成形工程は、上記した原料が

(5)

特公 平 3-10365

9

10

ら成形原料および水等の液体をニーダー等で混練後周知のハニカム押出成形機等でハニカム状の成形体を得、希望の寸法に切断するものである。このハニカム状成形体は従来と同様に、互いに隔壁でへだてられた軸方向に平行な多数の通路を有しており、この通路の断面形状は正方形、正三角形、円形等種々の形状をとることができる。

本発明にいう加熱工程は、上記押出成形体から水分等を蒸発させる乾燥工程と、セラミック粉末を結合する焼成工程とに分けることができる。

本発明の特色をなす発泡剤の発泡は、上記乾燥工程にて生ずることが望ましい。

この乾燥工程は混練時に用いた水等の液体を蒸発させる工程をいい、水の場合にはたとえば80℃～100℃で成形体の大きさに見合った時間保持して乾燥することができる。また焼成工程はセラミック原料を焼成せしめる工程であり、たとえばコージエライト原料を用いたのであれば1300～1450℃で5～6時間保持するなど従来と同様に行なうことができる。なお、焼成工程では、上記原料のうち、この焼成温度以下で液相を生じる物質、あるいはカーボン等の燃焼あるいは揮発する物質等により成形体内部および表面に細孔が形成される。上記乾燥工程と焼成工程とは途中で成形体が冷却されるような別個の工程としてもよいが、連続的に温度を上昇させて単独の加熱工程とすることもできる。

本発明の特色をなす発泡剤は、上記乾燥工程にて発泡することが望ましい。乾燥工程では成形体は塑性変形が可能であり、従って発泡によつて生ずる応力が塑性変形により吸収されるためにクラック等の障害が起りにくいからである。

また単独の加熱工程の場合には塑性変形可能な間に充分発泡剤が発泡するように昇温速度あるいは保持時間を調整することが望ましい。この発泡剤の発泡により成形体の隔壁表面には細孔あるいは内部が空間である凸部が形成し、焼成により表面に主として孔径5～40μmの細孔が形成する。なおこの場合隔壁内部にも同様の細孔が形成されていることは言うまでもない。

上記の製造方法により得られるハニカム状の排出ガス浄化用フィルタは捕集効率を増大させるために通常多数の通路の開口を互い違いに閉塞する方法が行なわれている。すなわち、通路は一端で

開口し他端で閉塞する導入通路と、該一端で閉塞し他端で開口する排出通路とからなり、該両通路は隔壁をはさんで互いに隣り合うように構成されている。

5 この開口の閉塞に用いる閉塞材としては従来と同様成形体に用いた成形原料と同種のセラミック原料を用いた混練物を用いることができる。そしてこの閉塞材を成形工程後の成形体の開口に略市松状に詰めて隔壁と一体的に焼結してもよいし、  
10 焼成完了後の開口に閉塞材を略市松状に詰めて再焼成して隔壁と焼結することもできる。なおこの閉塞材は焼成後細孔を具備していなくてもよいが、閉塞材内部および表面に隔壁と同様の細孔を同様に形成することも可能である。

15 上記した製造方法により第1の発明の排出ガス浄化用フィルタを最も効率良く製造することができる。

#### [実施例]

以下実施例により具体的に説明する。なお配合の単位である部はすべて重量部を意味する。

#### 第1実施例

タルク36.8部、水酸化アルミニウム44.4部および溶融シリカ18.8部からなるセラミック原料100部に対し、カーボン粉末25部、バインダとしてのメチルセルロース9部、発泡剤としてブタンガスを熱可塑性樹脂に封入したもの（マツモトマイクロスフウエアー、松本油脂製薬社製、粒径10～20μm）1.5部をニーダーで10分間乾式混合し、さらに潤滑剤としてグリセリン4部および水30部を加えて混練した。得られた混練物を周知のハニカム押出成形機にて押出成形し、所望の長さに切断後電子レンジで水分の80%以上を蒸発させ、さらに80℃の熱風で3時間乾燥した。この時点において成形体の通路の隔壁表面を電子顕微鏡にて観察し、その写真を第3図に示す。写真から明らかなように隔壁表面には直径約10～30μmの凸部が形成している。これは発泡剤が加熱により発泡し、成形体表面が膨張して形成されたものである。

次に乾燥後の成形体を1400℃で20時間焼成して  
40 コージエライト質のハニカム構造体を得た。

次に得られたハニカム構造体の両端面を厚さ0.6mmのシート状ワックスで埋めた後、一端面で各通路のワックスを所定の治具を用いて一つおきに市松状に、端面より少なくとも7mm内部へ押し

(8)

特公 平 3-10365

11

12

表

込み、他端面では該一端面でワックスが押し込まれなかつた通路のワックスを同様に内部へ押し込んだ。そしてタルク36.8部、水酸化アルミニウム、44.4部、熔融シリカ18.8部および水50部を混練した閉塞材を上記ワックスが内部へ押し込まれた両端面の通路に深さ2〜7mmとなるように充填した。そして1400℃で5時間焼成し、ワックスを焼失せしめるとともに閉塞材と隔壁とを焼結させ、外周直径117mm、長さ130mm、通路数200個/in<sup>2</sup>、隔壁厚0.3mmの円筒状の実施例1の排出ガス浄化用フィルタを得た。この時点での隔壁表面の電子顕微鏡写真を第1図に、また隔壁断面の電子顕微鏡写真を第2図に示す。第1図より隔壁表面には孔径約5〜40μmの小孔と孔径約40〜100μmの大孔とがほぼ均一に分散しており、小孔の数と大孔の数の比は約15:1となっている。ここで孔径は各細孔の最大径を測定したものであり、各孔の数の比は顕微鏡観察により求めた平均値である。また第2図より隔壁内部には種々の径の細孔が分布しているのが観察される。

この内部細孔の分布を第4図に示す。この曲線は水銀圧入法で求めたものであり、平均細孔径は40μm、累積細孔容積は0.58cc/gであった。

次に実施例1における発泡剤の添加量を0.3部、1.0部、3.0部および5.0部とすること以外は実施例1と同一の原料を同量使用し、同様の工程で実施例1と同一形状の実施例2、実施例3、実施例4および実施例5の排出ガス浄化用フィルタを製造した。

また発泡剤を添加しないこと以外は実施例1と同一の原料を同量使用し、同様の工程で同一形状の従来例1の排出ガス浄化用フィルタを製造した。この従来例1の排出ガス浄化用フィルタについて実施例1と同様に乾燥工程後および焼成後の隔壁表面を電子顕微鏡観察した。その写真を第11図および第12図にそれぞれ示す。第11図より乾燥工程後の隔壁表面には第3図実施例1のよ

		表面細孔の分布(数の比)		発泡剤添加量(部)
		小孔 (5〜40μm)	大孔 (40〜100μm)	
実施例	1	15:1		1.5
	2	5:1		0.3
	3	10:1		1.0
	4	30:1		3.0
	5	40:1		5.0
従来例1		1:1		—

凸部は形成されていない。また第12図より焼成後の隔壁表面には孔径が約40〜100μmの細孔が開口しているのが観察されるが、第1図のような孔径5〜40μmの小孔の分布は僅かしかみられない。

得られた実施例2〜実施例5および従来例1の排出ガス浄化用フィルタについて実施例1と同様に表面細孔の孔径の比を電子顕微鏡観察によって求め、表に示す。また実施例2および実施例5の排出ガス浄化用フィルタについては実施例1と同様に内部細孔の分布を水銀圧入法によって求め、結果を第4図に示す。

#### 試験例

得られた各実施例および従来例1の排出ガス浄化用フィルタについて、それぞれ2200ccのディーゼルエンジンの排気系に取り付け、2000回転、6kgf・mの負荷条件でエンジンを駆動した場合の捕集効率および圧力損失を測定した。なお、フィルタ入口の排出ガスの温度は300℃である。結果を第5図および第6図に示す。

第5図より捕集効率は初期ほど低い値を示していることがわかる。そして表面細孔のうち小孔の数が大孔の数の5倍以上あれば(実施例1〜5)初期の捕集効率が60%以上となることが明らかである。また第6図より実施例の排出ガス浄化用フィルタは捕集開始後5時間後の圧力損失も約230mmHg以下と好ましい値を示している。一方従来例1の排出ガス浄化用フィルタは初期の捕集効率は20%、5時間後の圧力損失は約330mmHgと各実施例に比べて著しく劣っている。これは表面細孔の分布効果によるものであることは明らかである。

(7)

特公 平 3-10385

13

14

る。

## 第2実施例

本実施例は第1実施例とほとんど同様な構造であるが、比較的捕集効率を低く設計した排出ガス浄化用フィルタに本発明の製造方法を適用したものである。従来捕集効率の比較的低い排出ガス浄化用フィルタとして、導入通路と排出通路の間に介在する隔壁に両通路を直接連通する吹き抜け孔を設けたものであるが（特開昭58-70814号公報）これに本発明を適用したものである。

タルク39.3部、カオリオン45.6部およびアルミナ15.1部からなるセラミック原料100部に対して、カーボン粉末10部、メチルセルロース24部、粒径44~149 $\mu\text{m}$ の鉄粉7部および第1実施例と同一の発泡剤1.5部を加え、ニーダーで10分間乾式混合した後さらにグリセリン3部および水を加えて混練した。得られた混練物を第1実施例と同様に押出成形し、同様に切断、乾燥後1380℃で10時間焼成してハニカム構造体を得た。そして第1実施例と同様の閉塞材を使用し、同様の方法で市松状に閉塞し、同様に焼成して第1実施例と同一形状の実施例6の排出ガス浄化用フィルタを焼た。

得られた排出ガス浄化用フィルタの隔壁表面を電子顕微鏡にて観察したところ、孔径5~40 $\mu\text{m}$ の小孔の数が孔径40~100 $\mu\text{m}$ の大孔の数の20倍となるように表面細孔が形成されていた。また隔壁には原料中の鉄粉による融点以下によつて形成され、隔壁面を直接連通する孔径100~250 $\mu\text{m}$ の吹き抜け孔が設けられていた。なお第1実施例と同様に水銀圧入法を用いて隔壁の内部細孔分布を測定したところ、平均細孔径は15 $\mu\text{m}$ 、累積細孔容積は0.3 $\text{cm}^3/\text{g}$ であった。分布の詳細は第4図に示す。

次に発泡剤を添加しないこと以外は実施例6と同一原料を同量使用し、同様の工程で同一形状の従来例2の排出ガス浄化用フィルタを製造した。この従来例2の隔壁の表面細孔は、孔径5~40 $\mu\text{m}$ の小孔の数3に対し40~100 $\mu\text{m}$ の大孔の数1、100~250 $\mu\text{m}$ の吹き抜け孔1の割合で形成されていた。また隔壁の内部細孔分布は、平均細孔径は13 $\mu\text{m}$ であり、累積細孔容積は0.25 $\text{cm}^3/\text{g}$ であった。

上記実施例6および従来例2の排出ガス浄化用フィルタはそれぞれ第1実施例と同一条件で捕集

効率および圧力損失が測定され、結果を第7図および第8図に示す。第7図より明らかに捕集初期における捕集効率は実施例6が従来例2より数倍上まわる高い値を示しており、かつ実施例6の圧力損失は第8図より捕集5時間後の圧力損失も従来例2のほとんど同等の性能を示している。これは表面細孔の分布の効果によるものであることは明らかである。また実施例6の隔壁の平均粒径および累積細孔容積は実施例1より小さいにもかかわらず圧力損失は実施例1より低い値を示している。これは吹き抜け孔の存在による効果である。

## [発明の作用効果]

本発明の排出ガス浄化用フィルタは表面細孔の孔径の分布に特徴を有し、この分布の作用により捕集効率を初期から高い値に維持することが可能となり、かつ圧力損失は低い値が維持される。そのため捕集初期にバティキュレートが高濃度含まれる排出ガスが放出される不具合が防止され、捕集時間の経過による圧力損失の上昇も従来と同程度とすることができる。また本発明の排出ガス浄化用フィルタの製造方法では上記表面細孔の分布を発泡剤の添加によつて形成せしめている。従つて工程数も増加することなく、所望の細孔分布を原料の配合を調整するのみで種々得ることができる。さらに本発明の製造方法は捕集効率をある程度犠牲にしたような排出ガス浄化用フィルタについても有効であり、その初期の捕集効率を向上させ安定した捕集効率を有する排出ガス浄化用フィルタを得ることができる。また発泡剤は隔壁内部の内部細孔をも形成するため、カーボン粉末等の添加量を少なくすることが可能であり、カーボン粉末等を多量に添加した場合の不純物増加による融点低下等による障害を防ぐことができる等本発明の効果は大きい。

## 図面の簡単な説明

第1図、第2図および第3図は本発明の実施例の排出ガス浄化用フィルタの隔壁の電子顕微鏡写真であり、第1図は焼成後の隔壁表面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真、第3図は乾燥後の隔壁表面の粒子構造を示す斜視電子顕微鏡写真、第2図は隔壁断面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。第4図は本発明の排出ガス浄化用フィルタの隔壁内部の細孔の分布を表わす線図である。第5図、第6図、第7図および第8図は本発明の排出

(8)

特公 平 3-10365

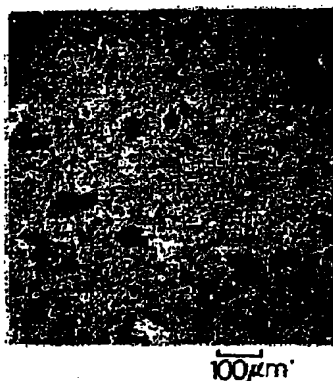
15

16

ガス浄化用フィルタおよび従来の排出ガス浄化用フィルタの捕集効率および圧力損失を測定した結果を示し、第5図、第7図は捕集時間と捕集効率の関係を表わすグラフ、第8図、第9図は捕集時間と圧力損失の関係を表わすグラフである。第8図、第10図、第11図および第12図は従来の

排出ガス浄化用フィルタを示し、第9図はその概略断面図、第10図は第9図のII-II矢視断面図、第11図は隔壁表面の粒子構造を示す斜視電子顕微鏡写真、第12図は隔壁表面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

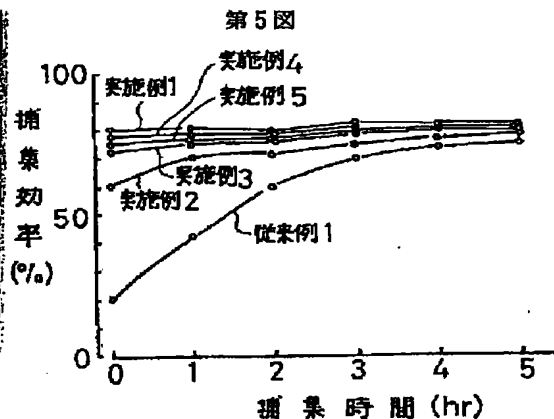
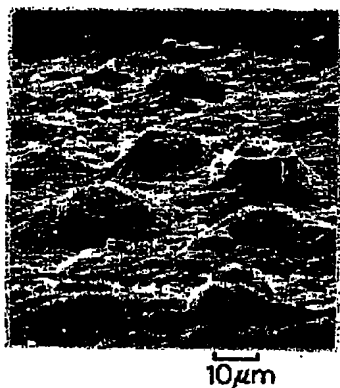
第1図



第2図



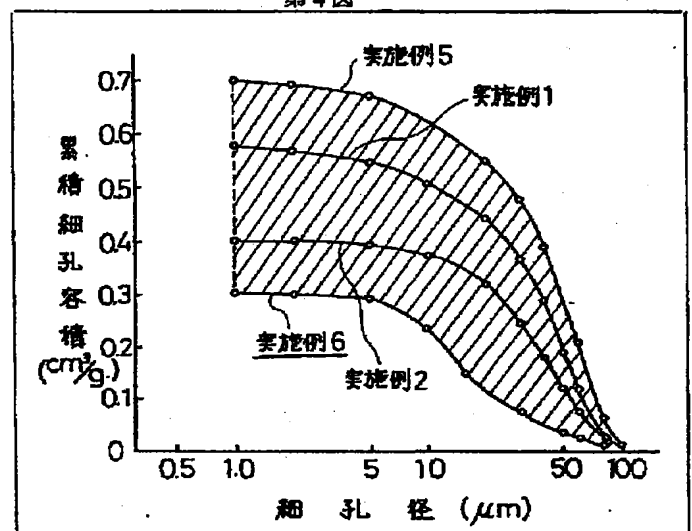
第3図



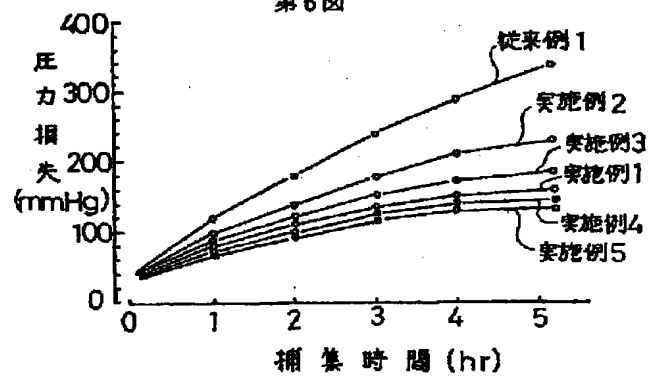
(8)

特公 平 3-10365

第4図



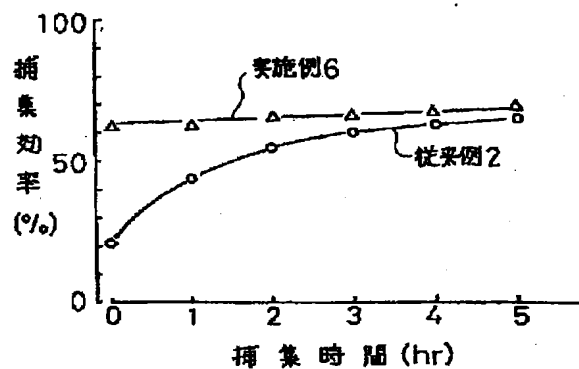
第6図



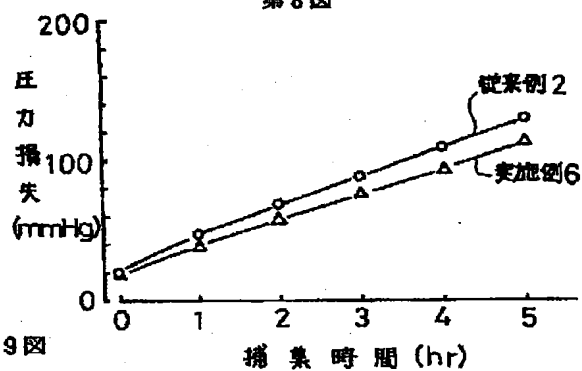
(10)

特公 平 3-10365

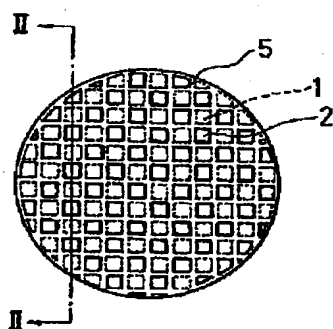
第7図



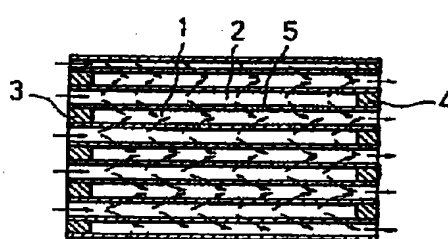
第8図



第9図



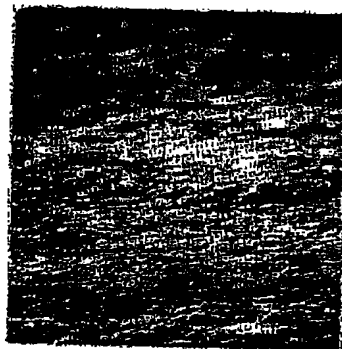
第10図



(11)

特公 平 3-10365

第 11 図



10 $\mu$ m

第 12 図



100 $\mu$ m

**資料 2 別紙**

(特公平 3-10365 第 4 図の説明)

(9)

特公 平 3-10365

第 4 図

